12) NACH DEM VER ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENA TIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer $WO\ 2004/045283\ A2$

(51) Internationale Patentklassifikation7:

A01N

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP2003/012776

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. November 2003 (14.11.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 53 587 15. November 2002 (15.11.2002) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TORMO I BLASCO, Jordi [DE/DE]; Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudenbach (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Str.2, 64646 Heppenheim (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr. 8, 67251 Freinsheim (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof (DE). SCHÖFL, Ulrich [DE/DE]; Luftschiffring 22c, 68782 Brühl (DE).

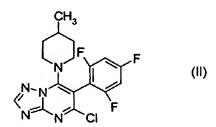
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

 ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES FOR CONTROLLING RICE PATHOGENS
- (54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN ZUR BEKÄMPFUNG VON REISPATHOGENEN



- (57) Abstract: The invention relates to fungicidal mixtures for controlling rice pathogens, said mixtures containing 1) the compound of formula (I), and 2) the compound of formula (II), as active constituents in a synergistically effective quantity. The invention also relates to methods for controlling pathogenic fungi using mixtures containing compound I and compound II, to the use of compounds I and II for producing such mixtures, and to agents containing said mixtures.
- (57) Zusammenfassung: Fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Reispathogenen, enthaltend als aktive Komponenten: 1) die Verbindung der Formel (I), und 2) die Verbindung der Formel (II), in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I mit der Verbindung II, die Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischun-gen enthalten.



Beschreibung

- Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Reispathogenen, enthaltend als aktive Komponenten
 - 1) die Verbindung der Formel I,

10 und

2) die Verbindung der Formel II,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Reispathogenen mit Mischungen der Verbindung I mit der Verbindung II und die Verwendung der Verbindung I mit der Verbindung II zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

Die Verbindung der Formel I, 2-[2-(2,3-Bis-methoxyimino-1-methyl-butylidenaminooxymethyl)-phenyl]-2-methoxyimino-N-methyl-acetamid, gehört der Klasse der Strobilurin-Wirkstoffe an, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze, insbesondere gegen Reiskrankheiten, ist bekannt (WO 97/15552; common name: Orysastrobin).

Die Verbindung II, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist ebenfalls aus der Literatur bekannt (WO 98/46607).

20

25

10

Mischungen von Orysastrobin mit anderen Wirkstoffen sind bekannt (WO 99/48366, WO 99/48367).

Mischungen von Triazolopyrimidinen mit verschiedenen Wirkstoffen sind aus EP-A 988 790 allgemein bekannt. Mischungen mit synthetischen Strobilurinderivaten sind von der allgemeinen Offenbarung umfasst.

Die aus EP-A 988 790 bekannten synergistischen Mischungen von Triazolopyrimidinderivaten werden als fungizid wirksam gegen verschiedene Krankheiten von Getreide, Obst und Gemüse, insbesondere Mehltau an Weizen und Gerste oder Grauschimmel an Äpfeln beschrieben.

Aufgrund der speziellen Kultivierungsbedingungen von Reispflanzen bestehen deutlich andere Anforderungen an ein Reisfungizid als an Fungizide, die im Getreide- oder

Obstbau angewandt werden. Gravierende Unterschiede bestehen in der Anwendungsmethode: In Reiskulturen wird das Fungizid üblicherweise direkt bei, oder kurz nach der Aussaat auf den Boden ausgebracht. Das Fungizid wird über die Wurzeln in die Pflanze aufgenommen und im Pflanzensaft in der Pflanze zu den zu schützenden Pflanzenteilen transportiert. Eine hohe Systemik ist daher für Reisfungizide essentiell.

Im Getreide- oder Obstbau hingegen wird das Fungizid üblicherweise auf die Blätter oder die Früchte appliziert, daher spielt in diesen Kulturen die Systemik der Wirkstoffe eine erheblich geringere Rolle.

Auch sind in Reis andere Pathogene typisch als in Getreide oder Obst. *Pyricularia*oryzae und Corticium sasakii (syn. Rhizoctonia solani AG 1-IA) sind die Erreger der am meisten verbreiteten Krankheiten von Reispflanzen. Sie treten in anderen Kulturpflanzen nicht im nennenswerten Umfang auf. Rhizoctonia solani ist das einzige landwirtschaftlich bedeutende Pathogen innerhalb der Unterklasse Agaricomycetidae. Im Gegensatz zu den meisten anderen Pilzen befällt dieser Pilz die Pflanze nicht über Sporen, sondern über eine Myzelinfektion.

Aus diesen Gründen sind Erkenntnisse zur fungiziden Aktivität von Wirkstoffen im Getreide- oder Obstbau nicht auf Reiskulturen übertragbar.

Orysastrobin ist als spezielles Reisfungizid bekannt. Im Hinblick auf eine wirkungsvollere Bekämpfung von Reispathogenen bei möglichst geringen Aufwandmengen lagen
der vorliegenden Erfindungen Mischungen von Orysastrobin als Aufgabe zugrunde, die
bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen die Schadpilze zeigen.

10

15

35

Demgemäss wurde die eingangs definierte Wirkstoffkombination gefunden. Es wurde außerdem gefunden, dass sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und der Verbindung II oder bei Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen I und der Verbindungen ist aus mit den Einzelverbindungen.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Die Mischungen der Verbindungen I und II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindungen I und der Verbindung II zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen Schadpilze aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten und Basidiomyceten. Sie weisen hohe Systemik auf und können daher zur Saatgutbehandlung, wie auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung von Schadpilzen an Reispflanzen und an deren Saatgut, wie *Bipolaris-* und *Drechslera-*Arten. Sie lassen sich besonders vorteilhaft zur Bekämpfung von *Pyricularia oryzae*, dem Verursacher des Reisbrands, und der Blattscheidenkrankheit an Reis, verursacht durch *Corticium sasakii* (syn. *Rhizoctonia solani*), einsetzen.

Die Verbindungen I und die Verbindung II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und die Verbindung II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 20:1 bis 1:50, insbesondere 5:1 bis 1:20 angewandt.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art der Verbindung und des gewünschten Effekts bei 5 g/ha bis 2000 g/ha, vorzugsweise 50 bis 1500 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 750 g/ha, insbesondere 20 bis 500 g/ha.

15

20

25

30

35

40

Die Aufwandmengen für die Verbindung II liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 750 g/ha, insbesondere 20 bis 500 g/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 1 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 g/kg, insbesondere 0,01 bis 0,1 g/kg verwendet.

Bei der Bekämpfung für Pflanzen pathogener Schadpilze erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Sämlinge, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen. Bei der Anwendung gegen Reispathogene erfolgt die Applikation der Verbindungen gemeinsam oder getrennt bevorzugt durch Granulatapplikation oder Bestäuben der Böden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen, bzw. die Verbindungen I und II können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butryolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden.
- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfonier-

tem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare
 Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat,
 Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

30

35

B) Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

5

C) Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

10

15

20

25

D) Emulsionen (EW, EO)

40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

E) Suspensionen (SC, OD)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

30 75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

2. Produkte für die Direktapplikation

35

H) Stäube (DP)

5 Gew.Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.

I) Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

5

J) ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermitttel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

30

20

25

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

35

40

Die Verbindungen I und II, bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen lässt sich durch folgende Versuche zeigen:

10
Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxy-

lierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit

Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel - Protektive Wirksamkeit gegen Reisbrand verursacht durch *Pyricularia oryzae*

20 Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "Tai-Nong 67" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 - 24°C und 95 - 99 % relativer Luftfeuchtigkeit für 6 Tage aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade umgerechnet.

30 Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

- entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
- β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

5 Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y/100$$

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- 15 y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Als Vergleichsverbindungen wurden die in EP-A 988 790 für Mischungen mit synthetischen Strobilurinderivaten vorgeschlagenen Verbindungen A und B verwendet:

20

10

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration	Wirkungsgrad in % der
Bolopio	V V II 1/3 COII	in der Spritzbrühe [ppm]	unbehandelten Kontrolle
1	Kontrolle (unbehandelt)	-	(83% Befall)
2	I (Orysastrobin)	4	28
	i (Orysastrobii)	0,25	0
3	II	4	52
	U	1	3
4	Vergleich A	4	28
	Volgiolott A	1	0
5	Vergleich B	4	52
	vergieldi b	1	28



Tabelle B – erfindungsgemäße Mischungen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
6	I + II . 0,25 + 4 ppm 1:16	82	52
7	l + li 1 + 0,25 ppm 4:1	76	30

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

5 Tabelle C – Vergleichsversuche – Mischungen mit den in EP-A 988 790 für Mischungen mit Strobilurinderivaten vorgeschlagenen Verbindungen A und B

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
8	l + A 0,25 + 4 ppm 1 : 16	0	28
9	l + A 1 + 0,25 ppm 4:1	0	28
10	I + B 0,25 + 4 ppm 1 : 16	40	52
11	I + B 1 + 0,25 ppm 4:1	28	48

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Mischungen von Orysastrobin mit dem Triazolopyrimidinderivat II eine deutlich erhöhte Wirksamkeit zeigen, während bei vergleichbaren Aufwandmengen die Mischungen mit den in EP-A 988 790 vorgeschlagenen Verbindungen A und B höchstens nur schwach aktiv sind.

Patentansprüche:

- 1. Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten
- 5 1) die Verbindung der Formel I,

und

2) die Verbindung der Formel II,

10

15

in einer synergistisch wirksamen Menge.

- 2. Fungizide Mischungen gemäß Anspruch 1, enthaltend die Verbindung der Formel I und die Verbindung der Formel II in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100.
- 3. Fungizides Mittel, enthaltend einen flüssigen oder festen Trägerstoff und eine Mischung gemäß Anspruch 1 oder 2.
- Verfahren zur Bekämpfung von reispathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge der Verbindung I und der Verbindung II gemäß Anspruch 1 in synergistisch wirksamen Mengen behandelt.

25

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.

- 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 5 g/ha bis 2000 g/ha aufwendet.
- Verfahren nach Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die
 Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 0,001 bis 1 g/kg
 Saatgut anwendet.
 - 8. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Schadpilz *Pyricularia oryzae* bekämpft wird.
 - 9. Saatgut, enthaltend die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 0,001 bis 1 g/kg.
- 10. Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von reispathogenen Schadpilzen geeigneten Mittels.

(12) NACH DEM VERT ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENA PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/045283 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/90 // (A01N 43/90, 37:50)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012776
- (22) Internationales Anmeldedatum:

14. November 2003 (14.11.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

- (30) Angaben zur Priorität: 102 53 587 15. November 2002 (15.11.2002)
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TORMO I BLASCO. Jordi [ES/DE]; Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudenbach (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Str.2, 64646 Heppenheim (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr. 8, 67251

Freinsheim (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]: Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof (DE), SCHÖFL, Ulrich [DE/DE]; Erlenstr. 8, 68782 Brühl (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK. MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES FOR CONTROLLING RICE PATHOGENS
- (54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN ZUR BEKÄMPFUNG VON REISPATHOGENEN

- (57) Abstract: The invention relates to fungicidal mixtures for controlling rice pathogens, said mixtures containing 1) the compound of formula (I), and 2) the compound of formula (II), as active constituents in a synergistically effective quantity. The invention also relates to methods for controlling pathogenic fungi using mixtures containing compound (I) and compound (II), to the use of compounds (I) and (II) for producing such mixtures, and to agents containing said mixtures.
- (57) Zusammenfassung: Fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Reispathogenen, enthaltend als aktive Komponenten: 1) die Verbindung der Formel (I), und 2) die Verbindung der Formel (II), in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung (I) mit der Verbindung (II), die Verwendung der Verbindungen (I) und (II) zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischun-gen enthalten.



(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 29. Juli 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Interplication No PCT 03/12776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N43/90 //(A01N43/90,37:50)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7-A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
А	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 22 October 1998 (1998-10-22) cited in the application page 2 - page 3, line 15 page 7, line 8 - line 22 page 17, line 6 - line 13; example 2 page 23 - page 25; table II page 26	1-10
A	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29 March 2000 (2000-03-29) cited in the application paragraph '0001! - paragraph '0006! paragraph '0013! paragraph '0016! - paragraph '0017! claims 1,3-6; examples 12,27-32,35,37,38,40 -/	1-10

Yerther documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	 "T" later document published after the international filling date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 29 April 2004	Date of mailing of the international search report 12/05/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nf, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Muellners, W

In tional Application No
PC 03/12776

A WO 99/48367 A (SCHELBERGER KLAUS; BASF AG (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT (D) 30 September 1999 (1999-09-30) cited in the application page 1 - page 5, line 39 page 14, line 25 - line 26 page 18, line 43 - page 20	ant to claim No.
WO 99/48367 A (SCHELBERGER KLAUS; BASF AG (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT (D) 30 September 1999 (1999-09-30) cited in the application page 1 - page 5, line 39 page 14, line 25 - line 26 page 18, line 43 - page 20	
(DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT (D) 30 September 1999 (1999-09-30) cited in the application page 1 - page 5, line 39 page 14, line 25 - line 26 page 18, line 43 - page 20	1-10
A US 5 593 996 A (PFFS KLAUS-JURGEN FT AL)	
14 January 1997 (1997-01-14) column 1, line 6 - line 45; examples 225,226	1-10
US 6 268 371 B1 (SIEVERDING EWALD ET AL) 31 July 2001 (2001-07-31) column 1, line 1 - line 39; claims 1,4; examples	1–10

	Int	ional A	Application No	
	PCT		03/12776	
mily	, ·		Publication	"

					PUI	03/12//6
cited in s	document earch report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 984	46607 A	22-10-1998	AT AU DE DE DK EP ES GR PT WO ZA	202779 6576898 69801048 975634 0975634 2160408 3036714 975634 9846607	3 A 3 D1 3 T2 4 T3 4 A1 5 T3 4 T3 7 A1	15-07-2001 11-11-1998 09-08-2001 14-03-2002 24-09-2001 02-02-2000 01-11-2001 31-12-2001 28-12-2001 22-10-1998 11-10-1999
EP 098	88790 A	29-03-2000	AT DE DE DK EP ES PT SI	240648 69908052 69908052 988790 0988790 2203021 988790	2 D1 2 T2 3 T3 4 A1 5 T3	15-06-2003 26-06-2003 27-11-2003 22-09-2003 29-03-2000 01-04-2004 31-10-2003 31-10-2003
WO 994	48367 A	30-09-1999	AU BR CA CN WO EP ID JP TW	3416899 9909001 2323598 1294487 9948367 1065930 26019 2002507552 548078	A A1 T A1 A1 A	18-10-1999 28-11-2000 30-09-1999 09-05-2001 30-09-1999 10-01-2001 16-11-2000 12-03-2002 21-08-2003
US 559	93996 A	14-01-1997	AT AUURA CODDE DE DE LE GREST DE LE LE GREST DE LE LE GREST DE LE LE GREST DE LE LE CONTRE LE CO	159256 192154 667204 3043592 9205172 2086404 1075144 1141119 69222746 69222746 69230977 69230977 550113 782997 0550113 0782997 2108727 2147411 3025920 3033916 1010105 63305 104244 3347170 5271234 245581 297160	T B2 A A1 A ,B A ,B D1 T2 D1 T2 T3 T3 A2 A2 A2 A3 A1 A2 A B2 A A	15-11-1997 15-05-2000 14-03-1996 01-07-1993 06-07-1993 01-07-1993 11-08-1997 20-11-1997 12-02-1998 31-05-2000 09-11-2000 09-02-1998 07-08-2000 07-07-1993 09-07-1997 01-01-1998 01-09-2000 30-04-1998 30-11-2000 23-06-2000 30-08-1993 13-07-1997 20-11-2002 19-10-1993 26-07-1995 06-09-1993

Int	Ional Application No	
PCT	03/12776	

	atent document d in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date	
	5593996	A		PL PT RU SG	171579 782997 2089552 47563	T C1 A1	30-05-1997 29-09-2000 10-09-1997 17-04-1998	
US	6268371	B1	31-07-2001	ZA US	9210043 		28-07-1993 	

In	ationales Aktenzelchen
PC1	03/12776

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A01N43/90 //(A01N43/90,37:50)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7

A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
A	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 2 - Seite 3, Zeile 15 Seite 7, Zeile 8 - Zeile 22 Seite 17, Zeile 6 - Zeile 13; Beispiel 2 Seite 23 - Seite 25; Tabelle II Seite 26	1-10	
A	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29. März 2000 (2000-03-29) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0001! - Absatz '0006! Absatz '0013! Absatz '0016! - Absatz '0017! Ansprüche 1,3-6; Beispiele 12,27-32,35,37,38,40	1-10	

		-/	
entne	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu lehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffer aber ni "E" älteres I Anmele "L" Veröffen schelne andere soll ode ausgef "O" Veröffer eine Be "P" Veröffer dem be	entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, ienutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben	t worden ist und mit der r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundellegenden utung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf achtet werden utung; die beanspruchte Erfindung teit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
29	Abschlusses der Internationalen Recherche 9. April 2004	Absendedatum des internationalen Rei	cherchenberichts
Name und P	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmächtigter Bedlensteter Muellners, W	

In tionales Aktenzeichen
PC 03/12776

ERLAGEN rderlich unter Angabe der in Betracht komm RGER KLAUS ; BASF AG E); SAUTER HUBERT (1999-09-30) nt le 39 eile 26 eite 20	enden Teile	Betr. Anspruch Nr. 1–10 1–10
RGER KLAUS; BASF AGE); SAUTER HUBERT (1999-09-30) nt le 39 eile 26 eite 20 LAUS-JURGEN ET AL) 01-14) ile 45; Beispiele RDING EWALD ET AL) -31)	enden Leve	1-10 1-10
E); SAUTER HUBERT (1999-09-30) nt le 39 eile 26 eite 20 LAUS-JURGEN ET AL) D1-14) ile 45; Beispiele RDING EWALD ET AL) -31)		1–10
01-14) ile 45; Beispiele RDING EWALD ET AL) -31)		
-31)		1–10

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Januar 2004)

PC 03/12776 Im Recherchenbericht Datum der Mitglied(er) der Datum der angeführtes Patentdokument Veröffentlichung Patentfamilie Veröffentlichung WO 9846607 Α 22-10-1998 AT 202779 T 15-07-2001 AU 6576898 A 11-11-1998 DE 69801048 D1 09-08-2001 DE 69801048 T2 14-03-2002 DK 975634 T3 24-09-2001 EP 0975634 A1 02-02-2000 ES 2160408 T3 01-11-2001 GR 3036714 T3 31-12-2001 PT 975634 T 28-12-2001 WO 9846607 A1 22-10-1998 ZA 9803055 A 11-10-1999 EP 0988790 Α 29-03-2000 AT 240648 T 15-06-2003 DE 69908052 D1 26-06-2003 DE 69908052 T2 27-11-2003 DK 988790 T3 22-09-2003 0988790 A1 ΕP 29-03-2000 ES 2203021 Т3 01-04-2004 PT 988790 T 31-10-2003 SI 988790 T1 31-10-2003 WO 9948367 Α 30-09-1999 AU 3416899 A 18-10-1999 BR 9909001 A 28-11-2000 CA 2323598 A1 30-09-1999 CN 1294487 09-05-2001 WO 9948367 A1 30-09-1999 EP 1065930 A1 10-01-2001 ID 26019 A 16-11-2000 JP 2002507552 T 12-03-2002 TW 548078 B 21-08-2003 US 5593996 Α 14-01-1997 AT 159256 T 15-11-1997 AT 192154 15-05-2000 AU 667204 B2 14-03-1996 ΑU 3043592 A 01-07-1993 BR 9205172 A 06-07-1993 CA 2086404 A1 01-07-1993 CN 1075144 A ,B 11-08-1993 1141119 A CN 29-01-1997 DE 69222746 D1 20-11-1997 DE 69222746 T2 12-02-1998 DE 69230977 D1 31-05-2000 DE 69230977 T2 09-11-2000 DK 550113 T3 09-02-1998 DK 782997 T3 07-08-2000 EP 0550113 A2 07-07-1993 EP 0782997 A2 09-07-1997 ES 2108727 T3 01-01-1998 ES 2147411 T3 01-09-2000 GR 3025920 T3 30-04-1998 GR 3033916 T3 30-11-2000 HK 1010105 A1 23-06-2000 HU 63305 A2 30-08-1993 IL 104244 A 13-07-1997 JP 3347170 B2 20-11-2002 JP 5271234 A 19-10-1993 NZ 245581 A 26-07-1995 PL 297160 A1 06-09-1993

ionales Aktenzeichen

Int

In	ales Aktenzeichen	
PC	03/12776	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US 5593996 A		PL PT RU SG	171579 782997 2089552 47563	T C1 A1	30-05-1997 29-09-2000 10-09-1997 17-04-1998
US 6268371 B1	31-07-2001	ZA US	9210043 		28-07-1993 15-08-2002